

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-234600

(43)Date of publication of application : 10.09.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
H01M 8/02

(21)Application number : 04-035883

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 24.02.1992

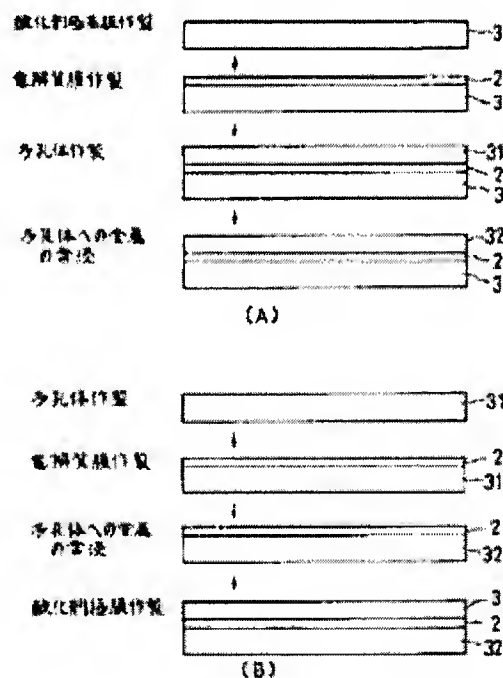
(72)Inventor : MATSUSHIMA TOSHIO
HASUDA YOSHIKI

(54) FUEL ELECTRODE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the durability and electrode performance of a fuel electrodes of solid electrolyte fuel cell.

CONSTITUTION: Fuel electrodes, composed of porous bodies 32 into which fuel electrode metal is impregnated, are formed with nickel chemically adhered to a surfaces in fine pores, by impregnating nickel chloride solution into pores of porous bodies 31, and then applying heat treatment, with the porous bodies 31 of YSZ (zirconia doped with yttria). This makes substrates of electrodes to uncludible nickel particles to reduce the difference of thermal expansion coefficients, and also increases the surface area of the nickel acting as fuel electrodes, and eliminates the aggregative phenomenon of the nickel particles to improve electrode performance. Moreover the fuel electrodes can be constituted of the same as the solid electrolyte but with a changed porosity.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-234600

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/88
8/02

識別記号

T
E

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-35883

(22)出願日 平成4年(1992)2月24日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 松島 敏雄

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 蓮田 良紀

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

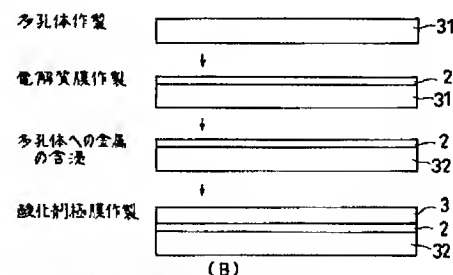
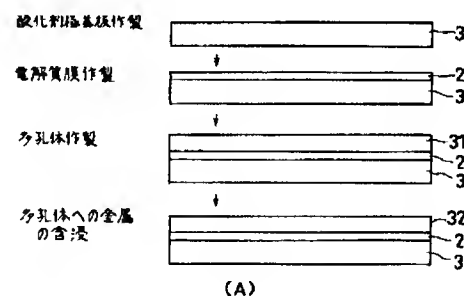
(74)代理人 弁理士 志賀 富士弥

(54)【発明の名称】 固体電解質燃料電池燃料極およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 固体電解質燃料電池の燃料極の耐久性および電極性能を向上させる。

【構成】 YSZ(イットリアをドーブしたジルコニア)の多孔体31を基板とし、この多孔体31の細孔内に塩化ニッケル水溶液を含浸させ、その後、加熱処理を施すことで、細孔内表面にニッケルを化学的に付着させ、燃料極金属を含浸させた多孔体32からなる燃料極を形成する。これにより、電極の基板をニッケル粒子を含まないものにして、熱膨張率差を低減させるとともに、燃料電極として作用するニッケルの表面積を大きくし、ニッケル粒子の凝集現象を無くし、電極性能を向上させる。さらに、固体電解質と同様の材質で多孔度を変えたもので燃料極を構成可能にする。



2---固体電解質 31---多孔体
3---酸化初期膜 32---燃料極金属を
含浸させた多孔体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と酸化剤極が固体電解質を介して配置され、該燃料極側に燃料として反応剤を供給し、該酸化剤極側に酸化剤を供給する固体電解質燃料電池において、

多孔質体を基体とし、該多孔質体の細孔内に燃料電極として作用する金属を付着させたことを特徴とする固体電解質燃料電池燃料極。

【請求項2】 請求項1記載の固体電解質燃料電池燃料極において、多孔質体が固体電解質と同様の物質であることを特徴とする固体電解質燃料電池燃料極。

【請求項3】 燃料極と酸化剤極が固体電解質を介して配置され、該燃料極側に燃料として反応剤を供給し、該酸化剤極側に酸化剤を供給する固体電解質燃料電池において、

まず、緻密な固体電解質層と該固体電解質層に重ねて多孔質体層とを形成し、次に、前記多孔質体層に燃料電極として作用する金属を配備して燃料極を形成する際に該金属の塩化物の水溶液を前記多孔質体層にのみ含浸させ、その後、加熱処理を行うことで該金属を前記多孔質体層の細孔内に付着させることにより燃料電極を得ることを特徴とする固体電解質燃料電池燃料極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質燃料電池における燃料極の構造およびその燃料極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と略称で示す）は、一般に酸素イオン伝導性を有する固体物質を電解質として使用し、1000℃という高温で使用される。このため、構成材料には電解質のみならず各電極、集電体等のほとんど全てに固体材料が用いられる。現在、最も広く使用されている材料は、電解質にはイットリア（ Y_2O_3 ）をドープしたジルコニア（ ZrO_2 ）（以下、YSZと略す）、また燃料極にはニッケルジルコニアサーメット、酸化剤極には $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 等のペロブスカイト系結晶構造の酸化物導電物質である。一般的に、このような材料のイオン伝導性や電子伝導性は低温では小さく、高温にすることで大きくなる。とりわけ、固体電解質のイオン伝導性は低温では小さいので、実用的な性能を持ったSOFCとするには高温で動作させて、伝導性を向上させることが不可欠である。しかし、高温にするだけでは必ずしも十分ではないので、固体電解質については特に薄膜化を重点的にを行い、内部抵抗による発電時の電圧降下の低減を図っている。

【0003】従来のSOFCの構造例を図2（A）、（B）の分解斜視図に示す。これは、電解質と2つの電極のいずれもが平板で構成されたもので、「平板型」と

呼ばれている方式のものである。平板型には、電解質と2つの電極の3層からなる発電セルがセル自身を支える十分な強度を持っている「自立膜方式」と、電極そのものを補強材としその上に他の二層を形成する「支持膜方式」の2種類がある。

【0004】図2（A）は「自立膜方式」のものである。この図において、1は単位発電セルである。単位発電セル1は、固体電解質2の薄膜と、その薄膜（2）の両側に位置する酸化剤極3および燃料電極4とで構成されている。このような単位発電セル1を、インタコネクタ5を介して複数個直列に接続することで、所定の出力電圧を持った発電部が組み立てられている。なお、インタコネクタ5の両側に交差状に設けられている溝のうち、11は燃料通路であり、12は酸化剤通路である。このような単位発電セル1の製法としては、例えば電解質と2つの電極の薄いシートをドクターブレード法によって作製し、これらを貼り合わせた後に一括して焼結させる方法が採られている。

【0005】一方、図2（B）は「支持膜方式」のものであり、この例において、単位発電セル1は、燃料電極の材料からなる基板7を使用し、この上に固体電解質2と酸化剤極3を形成させて構成している。このような単位発電セル1を、片面にインタコネクタ5の層が形成され、反対面に酸化剤通路12が形成された酸化剤極基板6を介して複数個直列に接続することで、所定の出力電圧を持った発電部が組み立てられている。この方式では、燃料電極の基板7には燃料通路11となる溝付きの板状のものが使用され、プレス法等によって製造されている。

【0006】これらの単位発電セル1で使用されている燃料極材料は、先に述べたようにニッケルジルコニアサーメットである。現在、このサーメットは、まず酸化ニッケルとYSZの粉末の混合体を作製し、これを出発物質として作製されている。例えば、ドクターブレード法による場合には、この混合体に結合剤と可塑剤、溶媒を混合してスラリーを調製し、その後シートを形成し、また、プレス法の場合には結合剤を添加しプレス成形する。「自立膜方式」のものでは、この燃料極シートを電解質シートと酸化剤極シートと一体化した後に焼結させる。また、「支持膜方式」のものでは、焼結させたものを支持体として使用し、この上に電解質と酸化剤極を形成させている。このように現在のSOFCではいずれの方式の場合でも、燃料極にはニッケルジルコニアサーメットが使用され、サーメットの出発物質については通常、酸化ニッケルの微粉とYSZの微粉を混合したものが使用されている。

【0007】しかし、このような方法では、混合体を作製するために使用される各々の粉体の粒径は、酸化ニッケルが0.1～5μm程度、またYSZが0.1～10μm程度である。焼結体の密度は一般に混合する粉末の

粒径比に依存し、比が大きい方が大きくなることが知られている。この関係はニッケルジルコニアサーメットの出発物質についても当てはまり、例えば粒径比が1:100（使用したYSZの粒径は、 $0.35\mu\text{m}$ ）において良好な電極特性が得られたことが報告されている（1990電気化学協会 秋季大会 2H31）。しかし、このような混合体の焼結によって作製した電極では、ニッケルとYSZは焼結体中では固溶せずに独立の粒子のまま存在し、YSZの粒子間にニッケルの微粒子が存在する構造になっている。そして、このような焼結体では焼結の過程で各粉体粒子の凝集が進行するので、焼結後の各粉体の粒径は出発物質の粒径よりも大きくなる。さらに、実際にSOFCとした場合には1000℃近くの高温下で使用されるので、燃料極のガスが水素で還元雰囲気であってもニッケル粒子の凝集が進行し易く、実際の使用中にさらに焼結が進行する。

【0008】現在のSOFCにおいては、上記のような方法で製造された、このような内部構造の物質が燃料電極として使用されている。この燃料電極の作製にあたって重要なことは、電極としての性能を確保することと合わせて、この電極と接触する電解質との熱膨張率を極力一致させることである。電極性能の向上のためには、混合物中のニッケル含有量を増やせば良いが、熱膨張率は含有量の増加につれて大きくなるので無闇に含有量を増加させてもSOFCを構成することが出来なくなる。YSZを出発物質としたサーメットの場合、電極性能上から必要とされる酸化ニッケルの添加量は最低30wt%である。一方、サーメットの熱膨張率はニッケルの量が多い程大きくなり（酸化ニッケルのみの場合： $15\times 10^{-6}/\text{度}$ 、YSZのみの場合： $10\times 10^{-6}/\text{度}$ ）、例えば上で述べた酸化ニッケルを30wt%添加させた電極の熱膨張率は $11\times 10^{-6}/\text{度}$ となり、電解質との間で熱膨張率差が生じている。このように、酸化ニッケルを30wt%添加させた物質はYSZとの間で熱膨張率差を有するが、燃料電極としての所定の性能が得られるのでやむを得ず使用されている状況である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】現在のSOFCの燃料電池には、以上のような問題を内包した材料が使用されている。熱膨張率差を有する物質を一体の焼結体としてSOFCを形成しても、1000℃で長期間使用していると、各物質の界面部には、お互いの寸法変化による機械的な破損（剥離等）が生じ、電池としての性能が低下したり作動しなくなる。また、上で述べた様な調製法で作製した電極では、ニッケル金属の粒径がミクロンオーダーもあるため金属の単位あたりの表面積が小さく、電極性能は製造初期からそれほど大きくは無い。さらに、1000℃での使用によって金属粒子の焼結は徐々にではあるが進行するので、この製造方法の電極では時間とともに電極性能は低下する。このような現象の原因はニッ

ケル粒子の大きさと分散状態に依存している。

【0010】図3に燃料電極における反応メカニズムを示したが、燃料極においてはニッケル粒子21が電子伝導体、YSZ粒子22がイオン伝導体となっており、固体電解質2のYSZを経由した酸素イオンは電極中のYSZ内を伝導して燃料電極内に到達する。一方、ニッケル粒子21は電子伝導体として機能するとともに、YSZ粒子22と気相の3者の接触部は反応点23として作用する。この反応点23において、YSZ内の酸素イオンの流路24を伝わってきた酸素イオンと気相から供給される水素とから、水と電子が生成される反応が進行し、電子eはニッケル粒子21を通して電極の外部に送られる。従って、燃料電極においてはニッケルとYSZの分散状況が重要であり、この分布によって電極の特性が左右される。望ましい電極構造としては、粒径1/100~1/1000ミクロンのニッケルの粒子が、YSZに付着し、かつ各粒子は互いに接触した状態で電子の導電路が編み目状に形成され、これが途中で切断されることなく電極表面の導線部まで電気的に接続されていることである。このような粒径のニッケルとすることでニッケルの表面積も大きくすることが出来る。しかし、ニッケルとYSZを機械的に混合して調製した物質では、電極として望ましいこのような構造的な特徴を得ることはできなかった。

【0011】さらに「自立膜方式」においては、従来、燃料極シートを他のシートと一体化した後に焼結させていたが、この場合、焼結特性の異なった3種類のシートの焼結を行わせることになり、多セルを積層してモジュールを組み立てるのに適した平面度の良い単セルを得ることが難しかった。

【0012】以上に述べたように、従来のSOFCの燃料極は、ニッケルの粒径が充分小さくならず電極活性が不十分であること（アノード過電圧が大きい）、焼結後の電極が1000℃で長期間さらされてニッケル粒子の焼結が進むこと、また、固体電解質との熱膨張率差が有り長期の使用で界面に剥離が生じること、といった問題を内在していた。

【0013】本発明は、上記従来のSOFCが内在している問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、燃料極の基体のベースシートには燃料極金属を含まない状態のものが使用でき、材料の選定によっては固体電解質と同一の組成とすることができ、「自立膜方式」のSOFCの作製も容易に行うことが出来るようにするなどして、耐久性と電極性能を向上させた固体電解質燃料電池燃料極およびその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の固体電解質燃料電池燃料極およびその製造方法においては、まず、緻密な固体電解質層と、該固体

電解質層に重ねて多孔質体層を形成し、次に、前記多孔質体層に燃料電極として作用する金属を配備して燃料極を形成する際に、該金属の塩化物の水溶液を前記多孔質体層にのみ含浸させ、その後、加熱処理を行うことで該金属を前記の多孔質体層の細孔内に付着させることにより燃料電極を得る方法を用い、多孔質体を基体とし、該多孔質体の細孔内に燃料電極として作用する金属を付着させた構成とすることを特徴としている。

【0015】

【作用】本発明の固体電解質燃料電池燃料極およびその製造方法では、多孔質体を電極の基体とし、この多孔質体の細孔内に燃料電極として作用する金属の塩化物の水溶液を含浸させ、その後、加熱処理を施すことで、細孔内表面に該金属を化学的に付着させる。これにより、電極の基体を燃料電極として作用する金属粒子を含まないものとして、熱膨張率差を低減させるとともに、燃料極として作用する金属の表面積を大きくし、金属粒子の凝集現象を無くし、電極性能を向上させている。さらに、固体電解質と同様の材質で多孔度を変えたものを燃料極とすることができるようにしている。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を、図面を参照して詳細に説明する。

【0017】図1(A)、(B)は本発明の一実施例を示し、(A)は第1の実施例、(B)は第2の実施例である。本発明においては、YSZによって固体電解質として使用する緻密な層と、これに重ねて多孔性の層を形成し、多孔性の層の細孔内の表面に燃料極として作用する金属を付着させることを特徴としている。

【0018】図1(A)の第1の実施例は、酸化剤極を基板としてこの上に電解質層と燃料極の二層を形成させた支持膜方式の例である。図において、3は基板となる酸化剤極、2は固体電解質の薄膜、31は多孔体、32は燃料極金属を含浸させた多孔体である。

【0019】この実施例では酸化剤極3としては、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の粉末をプレス成形した後、焼結させたものを基板として使用している。そしてこの表面に、EVD法によってYSZ(イットリア含有率は8モル%)の組成の厚み20~50 μm の緻密な固体電解質2の層を形成し、さらにこの表面に溶射法によって100~200 μm の多孔性のYSZ層からなる多孔体31を形成する。次に、この多孔性のYSZ層(イットリア含有率は8モル%)からなる多孔体31に、燃料極として作用する金属材料の水溶液として塩化ニッケル水溶液を塗布・含浸させる。塩化ニッケル水溶液には、例えば、塩化ニッケル六水和物を蒸留水に溶解させて所定の濃度に調製したものが使用できる。この塗布・含浸工程において、下層のYSZは緻密体であり水溶液は浸透しないので、多孔体31の層にのみ含浸させることができる。続いて、含浸させた塩化ニッケルを室温で十分乾燥

させて水分を蒸発させた後、100℃の雰囲気下に24時間以上さらしてさらに乾燥させ、次に600℃で12時間熱処理を行い、YSZ層の細孔内に付着させる。このようにして作製した燃料極は、発電雰囲気(1000℃、燃料極雰囲気ガス)にさらすと、付着したニッケルが金属状態に還元されるのでそのまま電極とすることが出来る。

【0020】図1(B)の第2の実施例は、燃料極を基板とし、この上に電解質と酸化剤極を形成させた例である。この図において、31は基板となる多孔体、2は固体電解質の薄膜、32は燃料極金属を含浸させた多孔体、3は酸化剤極である。

【0021】この実施例では、まず多孔性のYSZ(イットリア含有率は8モル%)からなる多孔体31の基板をプレス成形した後、焼結して作製し、次にこの表面にEVD法によって厚み20~50 μm でYSZからなる緻密な固体電解質2の薄膜を形成する。そして、YSZ製の多孔体31の基板の細孔内にニッケルを付着させることによって燃料極を形成する。ニッケルの付着は、先に述べた図1(A)の方式における方法と同様である。しかし、この例においては、燃料極金属の含浸が酸化剤極3を設ける前の状態(すなわち多孔質のYSZと緻密なYSZの2層から成る基板の状態のまま)で処理できるので、含浸操作は試料を塩化ニッケル水溶液中に全没させることによって行え、操作は図1(A)よりも容易である。このように、固体電解質2と燃料極金属を含浸させた多孔体32からなる2層を作製した後、これに重ねて最後に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ から成る多孔性の酸化剤極の層を、溶射法によって100~200 μm の厚みで固体電解質2の薄膜上に形成する。

【0022】このような本発明の実施例による調製法によって作製した燃料極と、従来の方法によるニッケルジルコニアサーメット電極におけるニッケル金属の熱安定性を調査した。具体的には熱重量分析装置を用いて試料温度を徐々に上昇させ、この時の試料重量の減少からニッケル脱離量を評価した(測定条件は、窒素雰囲気中で、測定温度は室温から1500℃)。測定に供したサンプルは、(1)本発明実施例による燃料極(1000℃、5h加熱処理したもの)、(2)従来の方法の燃料極、の2つである。

【0023】上記において(1)は、YSZ粉末にニッケル金属を担持させたものをプレス成形し、熱処理したものであり、この状態で、ニッケル酸化物に由来する薄きみどり色を呈している。なお、(2)も同様に薄きみどり色である。これらについて熱重量分析を行った結果、(1)のサンプルについては、測定温度範囲で0.35%の重量減少が認められた。しかし、(2)のサンプルについては0.04%であり、本発明による燃料極も熱安定性は従来の方法と同じと判断できる。なお、2つの方法で調製した電極の表面を観測すると、従来の方

法によるニッケルジルコニアサーメット電極ではニッケル金属の粒子が観測されたのに対し、本発明品では観測されなかった。これは、本発明品によるものでは、ニッケルが従来品をはるかに越える微粒子状でジルコニアと化学的に結合しており最初から金属粒子としては存在していないためであり、非常に小さな粒径の微粒子としてYSZ粒子の表面上に担持されていることがわかる。

【0024】なお、この実施例では通常広く使用されているニッケルを用いる場合を例に説明したが、燃料電極として適する金属としては周期律表第8族に金属が反応に対して活性であり、特にロジウムやルテニウムでも良い。これらを適用する場合にも、実施例で示したように塩化物を用いれば良く、塩化ロジウム6水和物や塩化ルテニウムが使用できる。その他の化合物でも、容易に水溶液になるもの、また、容易に熱分解するものであれば適用可能である。

【0025】従来のSOFCでは、「支持膜方式」、「自立膜方式」のいずれにおいても燃料極にはニッケルジルコニアサーメットが使用されていた。このため、以下のような問題点があった。(1)熱膨張率差が存在したままの材料が使用されており、高温下での長期間の使用で破損し易い。(2)ニッケルの粒径が大きく電極性能が悪い。ニッケル粒子の焼結が進行し易く性能低下する。(3)熱膨張率差を抑えるためニッケル添加量が制限され電極性能が低い。

【0026】しかし、本発明のSOFCにおいては、ニッケル粉末を出発物質に使用せず水溶液として含浸させるので、細孔内の表面に均一に付着させることができる。また、ニッケル粒子とYSZ粒子の相互作用による熱膨張率差も無く、熱膨張率を意識せずにニッケル金属の含浸量を変えるだけで電極性能を向上させることが出来る。また、本発明による方法では、ニッケルはYSZの全表面に化学吸着によって付着しているので、従来のような金属粒子の凝集現象が生じない。従って、本発明による燃料極の調製法によれば、従来のSOFCの燃料極に内在していた上記の問題を一気に解決することが出来る。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のSOFCの燃料極では、電極の形成にあたって燃料電極として作用する金属材料と基体材料の微粉末を混合させるのではなく、電極の基板となる多孔質体を作製し、この多孔質

体の細孔内の表面に燃料電極として作用する金属の水溶液を含浸させることで付着させている。この方法では、金属の付着が化学的に行われ、金属は多孔質体と強固に化学的に結合した状態に維持することができる。

【0028】従来のように、金属と基体材料の混合によって作製したサーメット電極の場合、金属の含有率が大きくなるほど熱膨張率が大きくなり、実用的な性能をもった電極は固体電解質との間で熱膨張率差が生じていた。しかし、本方法によれば、多孔質体そのものには電極として作用する金属が粒子状に含まれていないため、金属粒子と基体材料の相互作用に基づく熱膨張率差を小さくできる。また、請求項2に示すように、固体電解質と同一の材質で多孔度を変えたものを燃料極の基体とすれば、これに金属を付着させた燃料極の熱膨張率は基体と同一であることから、熱膨張率差を無くすることができる。その上、このような方法で付着させた金属の熱安定性は従来の方法と同様であり、かつ、金属の表面積も大きくすることが出来る。

【0029】さらに、従来行われていた方法のように、出発原料の粒径等の制限を受けることが無く、細孔内表面に均一に付着させることが出来、従来より少ない量で従来と同様な電極特性を得ることが出来る。その上、本発明の方法では、金属材料と基体材料の微粉末の混合したスラリーのシートを焼結させる必要がないので、例えば耐熱性の低い酸化剤極を基板として、固体電解質と燃料極を形成させた発電セルを構成する際には非常に有効である。

【0030】なお、本発明の方法で調整した燃料極は、従来のようにニッケル金属が粒子状で基体のYSZ内に存在しているような構造ではないので、高温下での粒子の凝集といった問題もなく、長期にわたって安定な電極を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)、(B)は本発明の実施例を示す発電セル作製プロセスを示し、(A)は酸化剤極を基板に用いた例、(B)は燃料極を基板に用いた例を示す図

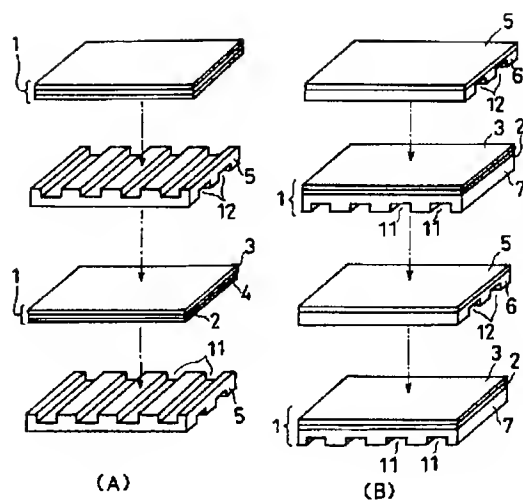
【図2】(A)、(B)は従来の燃料電池の分解斜視図

【図3】従来の方法で作製された燃料電極における反応の模式図

【符号の説明】

3…固体電解質、2…酸化剤極、31…多孔体、32…燃料極金属を含浸させた多孔体。

【図2】



【図3】

